

UNIVERSITATEA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
CATEDRA DE CHIMIE FIZICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

OBȚINEREA DE NOI ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC CU
PROPRIETĂȚI ELECTROCATALITICE ÎMBUNĂTĂȚITE

-rezumat-

Conducător Științific,
CPI. Dr. Totir Nicolae

Doctorand,
Teodorescu Florina

BUCUREȘTI
2012

CUPRINS

Introducere.....	3
II. Partea originală.....	3
II.2.1 Obținerea, caracterizarea și aplicații ale electrozilor modificați cu filme copolimerice pe bază de poliazulenă (PAZ) și acid poli-3-tiofen acetic (AP3TA).....	3
II.2.1.1 Sinteza și caracterizarea electrochimică. Influența electrolitului suport.....	4
II.2.1.2 Caracterizarea prin spectroscopie de impedanță (EIS).....	12
II.2.1.3 Caracterizarea prin spectroscopie de absorbție în ultraviolet și vizibil (UV-VIS).....	14
II.2.1.4 Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) ...	16
II.2.1.5 Caracterizarea prin spectroscopie Raman.....	17
II.2.1.6 Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)	20
II.2.1.7 Caracterizarea prin microscopie de forță atomică (AFM).....	22
II.2.1.8 Aplicații ale electrozilor modificați cu filme copolimerice.....	23
II.2.1.8.1 Determinarea apei oxigenate.....	23
II.2.1.8.2 Determinarea glucozei	24
II.2.2 Determinarea dopaminei (DA) și a acidului ascorbic (AA) cu ajutorul unui ansamblu de microelectrozi pe bază de diamant dopat cu bor (BDD-MEA).....	25
II.2.3 Electrozi ceramici pe bază de manganți de lantan dopați de tipul $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-y}B_yO_3$, unde $B = Fe, Co, Al$; $y = 0; 0.02; 0.04$).....	25
III. Concluzii generale.....	29
Bibliografie.....	36

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat se bazează pe obținerea și caracterizarea unor materiale electrodice cu proprietăți electrocatalitice îmbunătățite. Materialele utilizate au fost filme copolimerice conductoare pe bază de azulenă și acid 3-tiofen acetic, diamant dopat cu bor și materialele ceramice de tipul La(Ca)-Mn(Fe, Co, Al)-O. Aceste materiale se bucură de un real interes datorită posibilității de utilizare în diverse aplicații tehnologice (senzori, supercapacitori și biosenzori).

II. Partea originală

II.2.1 Obținerea, caracterizarea și aplicații ale electrozilor modificați cu filme copolimerice pe bază de poliazulenă (PAZ) și acid poli-3-tiofen acetic (AP3TA).

Au fost obținute filme copolimerice conductoare pe bază de azulenă și acid-3-tiofen acetic pe substraturi diferite (platină, aur, electrod optic transparent - oxid de staniu) folosind trei electroliți suport diferiți, hexaflorofosfatul de tetrabutilamoniu (**TBAPF₆**), tetrafluoroboratul de tetrabutilamoniu (**TBABF₄**) și percloratul de tetrabutilamoniu (**TBAP**). Filmele obținute pe bază de poliazulenă (**PAZ**) și acid poli-3-tiofen acetic (**AP3TA**) au prezentat un comportament redox bun în timpul procesului de dopare de tip *p*, comportament susținut de modificările observate în spectrele UV-VIS și în spectrele EIS, modificări care apar în urma tranziției filmului din stare neutră în stare dopată. Caracterizarea filmelor a fost efectuată cu ajutorul metodelor de voltametrie ciclică (**CV**), spectroscopie de impedanță electrochimică (**EIS**), spectroscopie de absorbție în ultraviolet și vizibil (**UV-VIS**), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (**FTIR**), spectroscopie Raman, microscopie electronică de baleiaj (**SEM**) cuplat cu EDAX (spectrometrie de raze X), microscopie de forță atomică (**AFM**). Prin copolimerizare electrochimică au fost obținute materiale noi, electroactive, prezentând conductivitate relativ mare, proprietăți mecanice și optice bune.

II.2.1.1 Sinteza electrochimică și caracterizarea filmelor de poli(azulena-co-acid-3-tiofen acetic). Influența electrolitului suport.

Filmele copolimerice pe bază de azulenă și acid 3-tiofen acetic au fost obținute pe două domenii de potențial, domeniul îngust de la -0.6 la 1.2 V și domeniu extins cuprins între -0.6 și 1.8 V cu o viteză de scanare de 50 mV/s. Grosimea filmului a fost controlată prin numărul de scanări de potențial (5 cicluri consecutive).

Filmele conductoare obținute pe primul domeniu de potențial sunt notate **FCi** (film copolimeric obținut pe domeniul îngust de potențial), iar cele obținute în al doilea domeniu de potențial sunt notate **FCe** (film copolimeric obținut pe domeniul extins de potențial).

Cu ajutorul CV, EIS, SEM cuplat cu EDAX a fost pusă în evidență influența electrolitului suport asupra comportamentului redox al filmelor copolimerice.

Sinteza electrochimică și caracterizarea filmelor de poli(AZ-co-A3TA) obținute pe domeniul îngust de potențial (-0.6 la 1.2 V)

Electrooxidarea azulenei la poliazulenă se realizează prin legarea unităților monomerice în pozițiile 1- și 3- de pe nucleul cu 5 atomi de carbon. Electropolimerizarea acidului 3-tiofen acetic decurge prin cuplarea monomerilor în pozițiile 2- și 5- ale inelului tiofenic (vezi fig. 1).

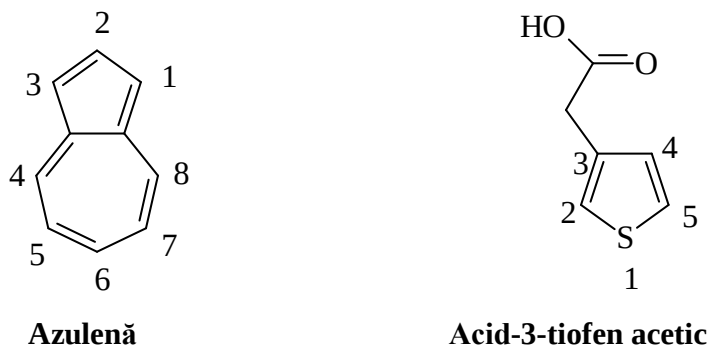


Fig. 1. Structura moleculară a monomerilor: azulenă (AZ) și acid 3-tiofen acetic (A3TA)

În timpul copolimerizării AZ și A3TA, într-o primă etapă se formează radical cationii azulenil (polaroni) și ulterior dicationii azulenil (bipolaroni) care atacă pozițiile 2- și 5- ale inelului acidului 3-tiofen acetic.

În fig. 2 sunt reprezentate voltamogramele ciclice obținute la electrocopolimerizarea azulenei 5mM și acidului 3-tiofen acetic 5 mM în cei trei electroliti suport investigați, TBAPF₆, TBABF₄, TBAP, când potențialul a fost baleiat pe domeniul I (îngust).

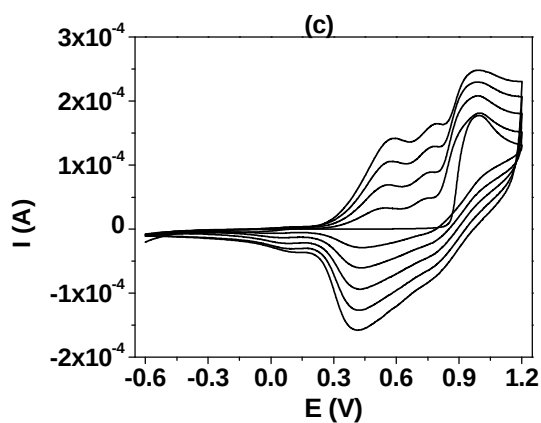
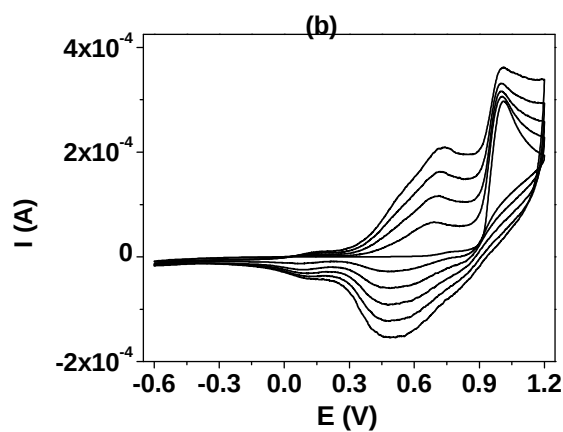
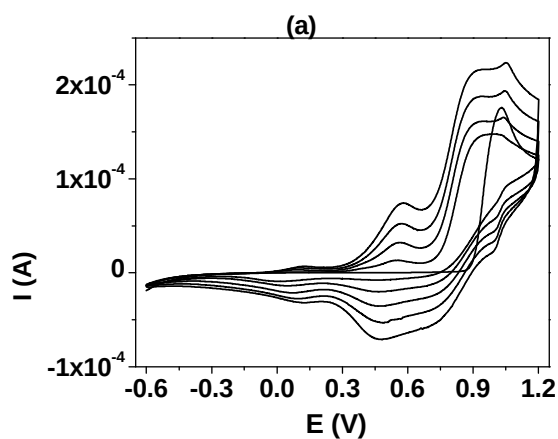


Fig. 2. Coolimerizarea unei soluții ce conține 5 mM A3TA, 5mM AZ și 0.1M a) TBAPF₆, (b) TBABF₄, (c) TBAP, în ACN, pe electrod de Pt la 50 mV/s, domeniul de potențial (-0.6...1.2) V.

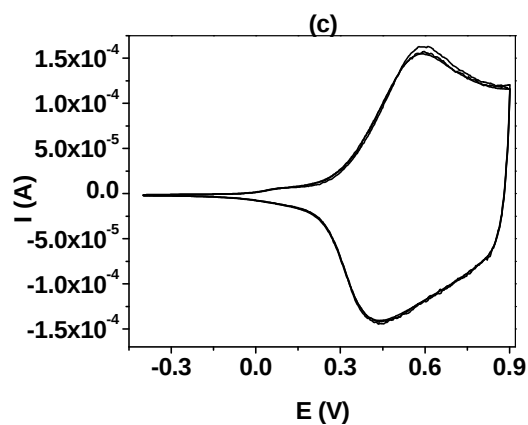
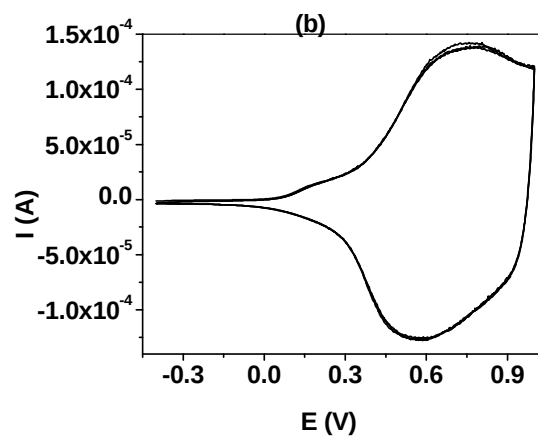
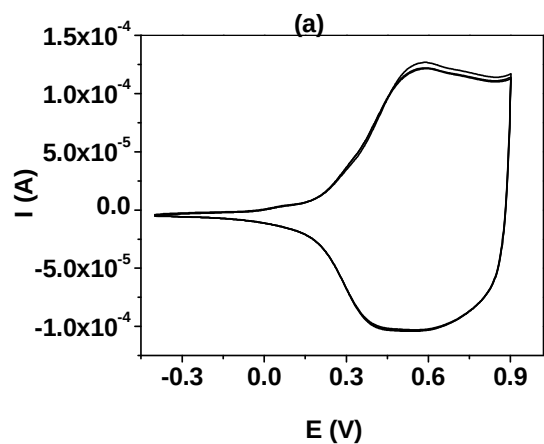


Fig. 3. Voltamogramele ciclice înregistrate la caracterizarea electrozilor modificați Pt/FCi în soluția de transfer (a) TBAPF₆, (b) TBABF₄, (c) TBAP în ACN, la o viteză de scanare de 50 mV/s.

Înălțimea picurilor de oxidare a crescut cu creșterea numărului de cicluri, sugerând că în urma procesului de electrooxidare au fost obținute filme electroactive [1-3].

În primul ciclu de potențial din figurile 2 a, b și c, apar picuri de oxidare la aprox 1V, care pot fi atribuite atât oxidării azulenei cât și oxidării acidului 3-tiofen acetic. Potențialele de oxidare ale celor doi monomeri au valori foarte apropiate, $E_{AZ}^{ox}=0.96V$ și $E_{AZ}^{red}=1.08V$. În timpul celei de-a doua baleieri a potențialului în direcție anodică apar două picuri de oxidare la aproximativ 0.54 și 0.96V pentru TBAPF₆, la 0.69 și 1V pentru TBABF₄ și respectiv la 0.58 și 0.98V pentru TBAP. Primul pic este asociat oxidării copolimerului iar cel de-al doilea este atribuit oxidării monomerilor de azulenă și acid 3-tiofen acetic. La scanările ulterioare, potențialele de pic corespunzătoare formării copolimerului și ale oxidării monomerilor nu se mai modifică semnificativ. Creșterea constantă a curenților de pic anodic și catodic odată cu creșterea numărului de scanări succesive este atribuită creșterii filmului copolimeric insolubil, aderent și conductor la suprafața electrodului de Pt.

În timpul procesului de electrocopolimerizare atât anionii electrolitului suport cât și moleculele solventului sunt înglobați în filmul copolimeric depus pe suprafața electrodului. Astfel, proprietățile filmelor copolimerice sunt influențate de natura electrolitului suport și a solventului. Copolimerul sintetizat electrochimic a fost obținut direct în formă conductoare (dopare de tip p), deoarece potențialul necesar oxidării azulenei și acidului 3-tiofen acetic a fost mai mare decât potențialul necesar dopării electrochimice.

Grosimea filmelor copolimerice, g , depuse pe suprafața electrozilor de Pt a fost controlată prin numărul de cicluri aplicate în procesul de polimerizare electrochimică și a fost calculată utilizând următoarea formulă de calcul:

$$g = \frac{q_{copol} M_{monomeri}}{nFA\rho} \quad (1)$$

Unde q_{copol} reprezintă sarcina totală consumată la copolimerizare, $M_{monomeri}$ este masa moleculară a monomerilor utilizați, azulenă și acid 3-tiofen acetic; n reprezintă numărul de electroni implicați în oxidarea unei unități monomerice; F constanta Faraday, ρ reprezintă densitatea filmului copolimeric aproximată la 1 g/cm³ și A reprezintă aria electrodului utilizat, exprimată în centimetri pătrați. Electrozii de Au și Pt cu diametrul de 3 mm au aria suprafeței de

0.071 cm². j_{copol} reprezintă densitatea de sarcină exprimată în C/cm² consumată în procesul de copolimerizare.

În tabelul 1 sunt prezentate densitățile de sarcină consumate în procesul de copolimerizare precum și grosimea filmelor copolimerice obținute atât pe domeniul îngust cât și pe domeniul extins de potențial, pentru cei trei electroliți folosiți în studiu.

Tabelul 1. Sarcinile consumate în procesul de copolimerizare, densitățile de sarcină și grosimea filmelor copolimerice pe bază de azulenă și acid 3-tiofen acetic

Substrat/film copolimeric	Domeniul de potențial utilizat în procesul de copolimerizare *	Simbol electrod modificat	Electrolitul suport **	q_{copol} [10 ⁻³ C]	j_{copol} [C/cm ²]	g *** [μm]
Pt/poli(AZ-co-A3TA)	I (îngust)	Pt/FCi	TBAPF ₆	7.31	0.10	2.83
Pt/ poli(AZ-co-A3TA)	I (îngust)	Pt/FCi	TBABF ₄	9.46	0.13	3.73
Pt/poli(AZ-co-A3TA)	I (îngust)	Pt/FCi	TBAP	6.41	0.09	2.53
Pt/poli(AZ-co-A3TA)	II (extins)	Pt/FCe	TBAPF ₆	18.94	0.27	7.48
Pt/poli(AZ-co-A3TA)	II (extins)	Pt/FCe	TBABF ₄	30.93	0.44	12.21
Pt/poli(AZ-co-A3TA)	II (extins)	Pt/FCe	TB AP	17.31	0.24	6.83
Au/poli(AZ-co-A3TA)	I (îngust)	Au/FCi	TBAPF ₆	6.01	0.08	2.37
Au/poli(AZ-co-A3TA)	II (extins)	Au/FCe	TBAPF ₆	14.27	0.20	5.63

* baleierea potențialului electrodului de lucru s-a efectuat atât pe **domeniul I** de la -0.6 la 1.2 V vs. Ag/AgCl cât și pe **domeniul II** de la -0.6 la 1.8 V vs. Ag/AgCl.

**electrolitul suport utilizat este același atât în procesul de sinteză a filmelor copolimerice cât și în procesele de caracterizare electrochimică a acestora.

*** În calculul g s-a considerat că sarcina implicată în procesele de copolimerizare electrochimică contribuie exclusiv la formarea filmelor pe suprafața electrozilor. În realitate, o fracție din această sarcină este consumată de oligomerii solubili prezenți în apropierea suprafeței electrozilor.

De asemenea, în tabele mai sunt incluse și datele electrochimice obținute la depunerea filmului copolimeric pe substrat de Au.

Pe domeniul îngust de potențial s-au obținut filme subțiri, grosimea stratului de copolimer depus variind în domeniul 2.53-3.73 μm în funcție de electrolitul suport utilizat în procesul de sinteză.

Doparea electrochimică a filmelor obținute în acest studiu s-a realizat în soluția de transfer ce conține același electrolit suport utilizat ca și la obținerea acestora. Voltamogramele ciclice au fost înregistrate în timpul oxidării electrochimice (dopare de tip p) a filmelor copolimerice. În fig. 3 a, b, c sunt reprezentate trei scanări consecutive ale potențialului în domeniul -0.4 V — 0.9V, domeniu în care filmele copolimerice sunt electroactive pentru cei trei electroliti suport investigați. Forma voltamogramelor nu s-a modificat în timpul baleierii potențialului, ceea ce confirmă stabilitatea bună a filmelor obținute. Tranziția copolimerilor conductori de la o stare neutră la o stare înalt conductoare, ca urmare a procesului de dopare electrochimică, implică atât transferul de anioni ai electrolitului suport (PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^-) cât și de solvent în interiorul și în afara filmului. Răspunsul electrochimic al filmelor în timpul procesului de dopare anodică constă din picuri redox bine definite și simetrice.

Proprietățile redox ale filmelor de poli(AZ-co-A3TA) au fost studiate în soluția de transfer. Gradul de dopare y (sarcina pe mol a unitatilor monomerice) și concentrația la suprafață a centrilor electroactivi Γ au fost calculate în conformitate cu următoarele ecuații:

$$y = \frac{2Q_a}{(q_{copol} - Q_a)}; \quad (2)$$

$$\Gamma = \frac{Q_a}{yFA_{Au}} \quad (3)$$

Gradul de dopare, y , este estimat prin comparație cu sarcina totală implicată în procesul de copolimerizare q_{copol} și sarcina anodică Q_a consumată în procesul de dopare de tip p a filmelor. Parametrii y și Γ au fost calculați pentru filmele copolimerice obținute pe ambele domenii de potențial, în cei trei electroliti suport folosiți în studiu și sunt prezentați în tabelul 2. Filmele copolimerice obținute pe domeniul îngust de potențial au prezentat un grad de dopare mai mare comparativ cu cele obținute pe domeniul extins [4]. Sudiind influența naturii electrolitului suport utilizat, în speță **TBAPF₆**, **TBABF₄** și respectiv **TBAP**, atât în procesul de

sinteză cât și în procesul de dopare electrochimică, s-a constatat că filmele copolimerice (FCi) obținute în prezență de **TBAPF₆** prezintă proprietăți electrochimice mai bune la dopare. Gradul de dopare cel mai mare a fost obținut în cazul filmelor obținute pe domeniul de potențial îngust, atunci când s-a folosit **TBAPF₆** ca electrolit suport.

Tabelul 2. Sarcina anodică implicată în doparea filmelor Q_a , gradul de dopare y și concentrația la suprafață a centrilor electroactivi Γ , funcție de cei trei electroliți suport utilizați, pe ambele domenii de potențial.

Substrat/Film copolimeric	Domeniul de potențial utilizat în procesul de copolimerizare*	Electrolitul suport**	Q_a [10 ⁻³ C]	y	Γ [10 ⁻⁷ mol/cm ²]
Pt/FCi	I (îngust)	TBAPF ₆	1.49	0.51	4.24
Pt/FCi	I (îngust)	TBABF ₄	0.73	0.17	6.37
Pt/FCi	I (îngust)	TBAP	1.25	0.49	3.76
Pt/FCe	II (extins)	TBAPF ₆	2.22	0.27	12.20
Pt/FCe	II (extins)	TBABF ₄	-	-	-
Pt/FCe	II (extins)	TB AP	2.01	0.26	11.16
Au/FCi	I (îngust)	TBAPF ₆	1.02	0.41	3.64
Au/FCe	II (extins)	TBAPF ₆	1.66	0.26	9.21

* baleierea potențialului electrodului de lucru s-a efectuat atât pe **domeniul I (îngust)** de la -0.6 la 1.2 V vs. Ag/AgCl cât și pe **domeniul II (extins)** de la -0.6 la 1.8 V vs. Ag/AgCl.

** electrolitul suport utilizat este același atât în procesul de sinteză a filmelor copolimerice cât și în procesele de caracterizare electrochimică a acestora.

Sinteza electrochimică și caracterizarea filmelor de PAZ, AP3TA și poli(AZ-co-A3TA) obținute pe domeniul extins de potențial (-0.6 — 1.8) V

Filmele copolimerice pe bază de AZ și A3TA au fost obținute pe electrozi convenționali de Pt folosind o soluție de ACN ce conține 5 mM AZ, 5 mM A3TA și 0.1 M electrolit suport (**TBAPF₆**, **TBABF₄**, **TBAP**), la efectuarea a 5 baleieri consecutive ale potențialului pe domeniul cuprins între -0.6 și 1.8 V, la o viteză de 50 mV/s. Voltamogramele corespunzătoare sunt prezentate în fig. 4.

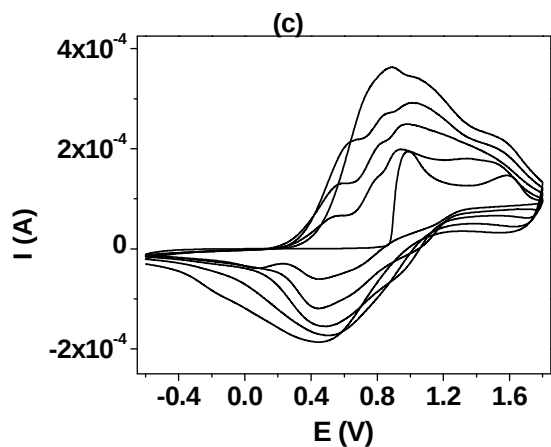
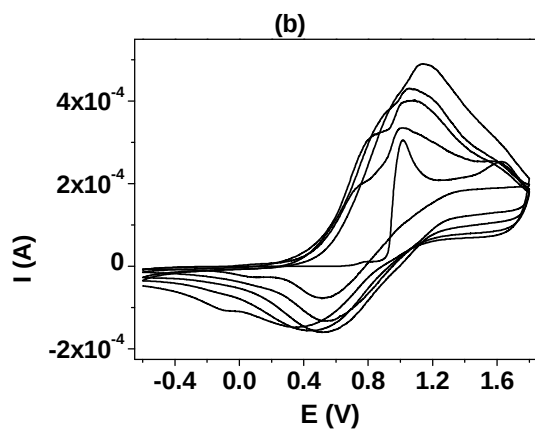
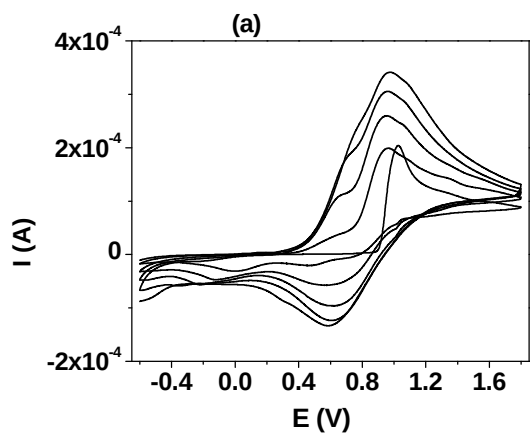


Fig. 4 Coolimerizarea unei soluții ce conține 5 mM A3TA, 5mM AZ și 0.1M a) TBAPF₆, (b) TBABF₄, (c) TBAP, în ACN, pe electrod de Pt la 50 mV/s, domeniul de potențial (-0.6...1.8) V.

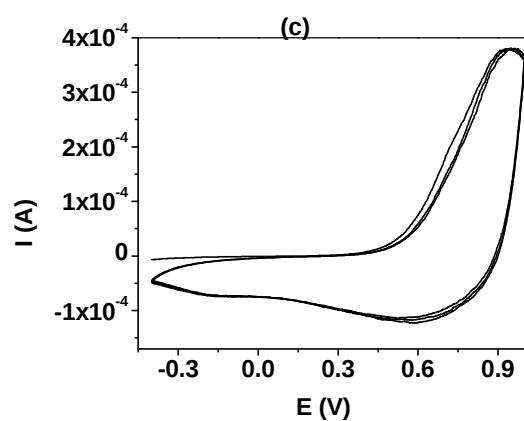
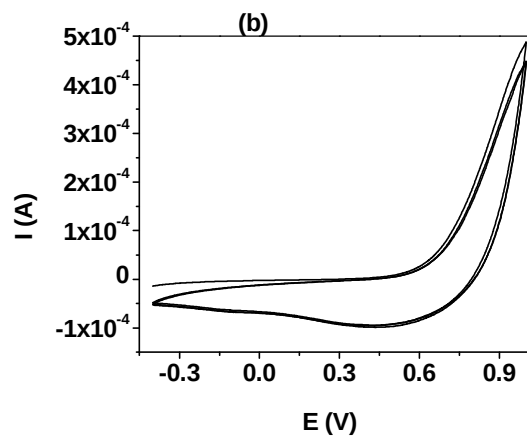
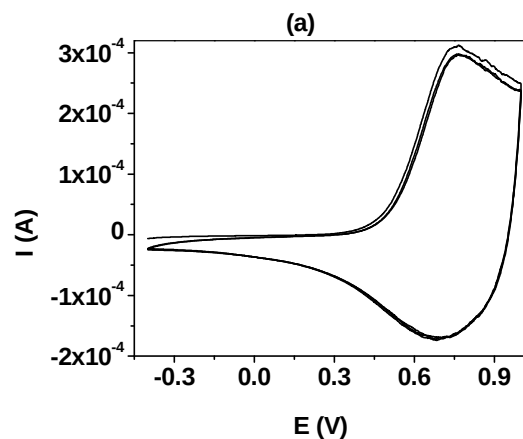


Fig. 5 Voltamograme ciclice înregistrate la caracterizarea electrozilor modificate Pt/FCe în soluția de transfer ce conține (a) TBAPF₆, (b) TBABF₄, (c) TBAP în ACN, $\nu = 50$ mV/s

În tabelul 1 au fost calculate grosimile filmelor copolimerice obținute pe domeniul II de potențial în cei trei electroliți suport investigați, pe baza sarcinii consumate în procesul de copolimerizare. Filmul polimeric cu grosimea cea mai mare a fost obținut pe domeniul de potențial extins când s-a utilizat TBABF₄ ca electrolit suport. Filmele copolimerice obținute pe acest domeniu de potențial au rezistență mai mare la transferul de sarcină comparativ cu cele obținute pe domeniul I (îngust).

Se poate observa în voltamogramele obținute la caracterizarea electrodului modificat cu FCe în soluția de transfer ce conține 0.1M TBABF₄ (fig. 5 b) că nu apare niciun pic de oxidare, filmul polimeric are o rezistență mare la transferul de sarcină și nu este dopabil electrochimic.

Electrodul modificat cu FCe în prezență de TBAPF₆ a avut cel mai bun răspuns la doparea de tip *p*, voltamograma înregistrată prezentând două picuri bine definite, anodic la 0.76 V și respectiv catodic la 0.69V vs. Ag/AgCl (fig. 5 a).

În tabelul 2 sunt prezentați parametrii γ și Γ ce au fost calculați pentru FCe pentru cei trei electroliți suport. Valorile estimate pentru gradul de dopare γ au demonstrat că filmele copolimerice obținute pe domeniul extins de potențial au fost mai puțin dopabile comparativ cu cele obținute pe domeniul îngust. Dintre filmele copolimerice obținute pe domeniul II de potențial, gradul de dopare cel mai mare precum și concentrația cea mai mare a centrilor activi au fost obținute în cazul utilizării **TBAPF₆** ca electrolit suport.

Analizând influența naturii electrolitului suport (**TBAPF₆**, **TBABF₄** și respectiv **TBAP**) asupra procesului de dopare electrochimică a filmelor obținute pe domeniu extins de potențial s-a constatat că numai cele obținute în prezență de **TBAPF₆** prezintă proprietăți redox foarte bune. Prin urmare, studiile ulterioare, UV-VIS, FTIR, Raman, AFM precum și aplicațiile electrozilor modificați cu filme copolimerice au fost efectuate numai cu electrozi modificați și obținuți în prezență de **TBAPF₆**.

Proprietățile electrochimice ale electrozilor modificați investigați sunt influențate de grosimea și istoricul (condițiile de preparare) filmelor copolimerice. Creșterea grosimii filmului copolimeric pe bază de AZ și A3TA poate fi asociată cu modificările morfologice în structura acestuia și implicit cu diferitele lungimi de conjugare ale lanțurilor. În cazul filmelor copolimerice obținute pe domeniul de potențial îngust lungimea efectivă de conjugare este extinsă, suprafața este mai omogenă iar incorporarea anionilor electrolitului suport în stratul de copolimer are loc mai lent. În cazul filmelor copolimerice obținute pe domeniul de potențial

extins lungimea efectivă de conjugare este alcătuită dintr-un amestec de segmente cu lungimi de conjugare efective diferite (scurte și lungi), suprafața este poroasă, iar încorporarea anionilor PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- în stratul de copolimer este mai rapidă.

Au fost înregistrate voltamogramele ciclice la diferite viteze de baleiere pentru fiecare electrod modificat cu film copolimeric în soluțiile de transfer (figurile sunt prezentate în teza). Fereastra de potențial pe care s-a efectuat studiul a fost cuprinsă între -0.4V și 0.9V. S-a stabilit că modelul difuziei liniare se aplică în cazul oxidării filmelor copolimerice obținute pe ambele domenii de potențial.

Au fost calculați coeficienții de difuzie (D) pentru ambele tipuri de filme copolimerice. Comparând coeficienții de difuzie calculați pentru filmele obținute atât pe domeniul extins cât și pe cel îngust în prezență de $TBAPF_6$ se poate spune că anionii PF_6^- difuzează mai repede în interiorul și în afara filmului, pentru filmul copolimeric obținut pe domeniul extins.

Filmele copolimerice, utilizate în analiza spectroelectrochimică UV-VIS *in situ*, au fost obținute pe electrozi optic transparent (TO) în CV prin baleierea potențialului în domeniile I și II, pentru 3 cicluri consecutive cu o viteză de scanare de 50 mV/s. De asemenea, depunerea filmelor copolimerice s-a realizat și pe suport de aur [4]. Voltamogramele ciclice înregistrate la copolimerizare atât pe substrat TO cât și pe suport de Au, precum și cele aferente caracterizării filmelor sunt prezentate în teză.

II.2.1.2 Caracterizarea prin spectroscopie de impedanță (EIS)

Spectrele de impedanță ale filmelor copolimerice FCI și FCE au fost înregistrate în soluția de transfer, pentru diferite potențiale aplicate, de la -0.5V la 1.4V (vs. Ag/AgCl), cu un increment de 0.1V. A fost studiată influența electrolitului suport ($TBAPF_6$, $TBABF_4$ și $TBAP$) asupra proprietăților electrice ale filmelor copolimerice obținute.

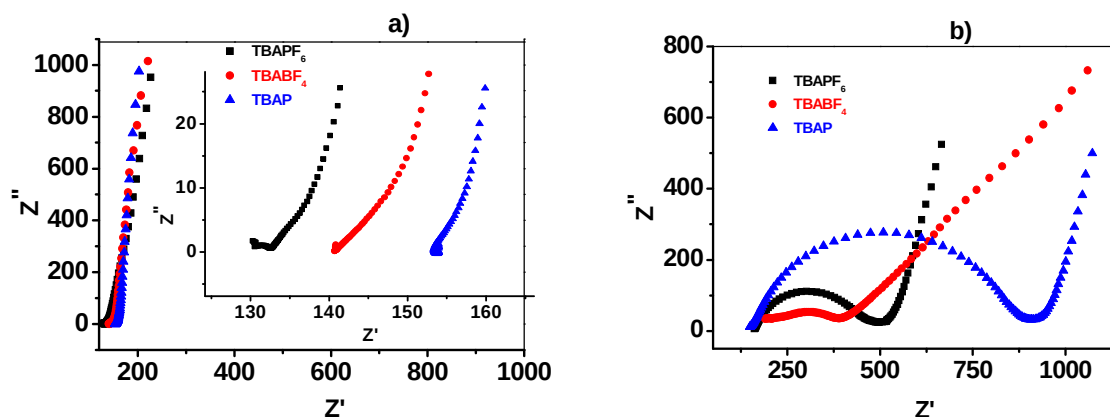


Fig. 6 Diagrame Nyquist pentru (a) Pt/FCi; (b) Pt/FCe în soluțiile de transfer corespunzătoare; $E_{\text{apl}} = 0.7\text{V}$; Domeniul de frecvență - 100 kHz și 100 mHz; Amplitudinea tensiunii alternative a fost de 10 mV.

Filmele obținute pe domeniu de potențial extins prezintă un comportament rezistiv, având o impedanță mare pe domeniul de frecvențe medii comparativ cu cele obținute pe domeniul îngust de potențial. Filmul copolimeric obținut în prezență de TBAPF₆ pe domeniul îngust de potențial este filmul cu rezistența de transfer de sarcină (R_{ct}) cea mai mică, diametrul semicercului fiind cel mai mic.

În domeniul de potențial cuprins între -0.5 și 0.3 V vs. Ag/AgCl filmele copolimerice obținute pe ambele domenii, FCi și FCe, sunt izolatoare. În această regiune a potențialului aplicat, filmele au manifestat un comportament pur rezistiv, transferul ionic nefiind permis.

În domeniul de potențial cuprins între 0.4V și 0.9V vs. Ag/AgCl, ambele filme sunt în stare conductoare. În această regiune, filmul copolimeric a fost supus unei transformări ce include atingerea celei mai bune stări conductoare, funcție de potențialul aplicat. Creșterea conductivității poate fi atribuită, în cazul FCi, creșterii lungimii efective a lanțului de conjugare. Extinderea acestuia facilitează transferul de sarcină între filmul copolimeric și suprafața electrodului de Au. Cel mai potrivit potențial aplicat, astfel încât să se obțină filme cu conductivitate maximă a fost cel de 0.7 V vs. Ag/AgCl atât în cazul FCi cât și pentru FCe, potențial la care R_{ct} are valoarea cea mai mică. Pentru valori mai mari de 0.7 V filmul începe să devină mai rezistiv până la 0.9V, iar pentru valori mai mari de 0.9 V filmul este supraoxidat, rezistență de transfer de sarcină devine foarte mare. Între 0.7 și 0.9 V se formează bipolaronul

care are un comportament mai rezistiv decat polaronul, fapt susținut și de datele de spectroscopie UV-Vis.

Pe domeniul de potențial cuprins între 1V și 1.4V vs. Ag/AgCl, filmele copolimerice au fost supraoxidate, devenind inactive din punct de vedere electrochimic. În această regiune a fost înregistrat un comportament pur rezistiv pe întreg domeniul de frecvență, fără a exista dovezi ale transferului de sarcină.

Conductivitatea filmelor copolimerice (σ), a fost estimată din date de impedanță electrochimică. Cea mai bună conductivitate a fost obținută pentru Au/FCi ($4.20 \cdot 10^{-3}$ S/cm) [4, 5].

II.2.1.3 Caracterizarea prin spectroscopie de absorbție în ultraviolet și vizibil (UV-VIS)

În fig. 7 sunt prezentate spectrele UV-VIS ale electrozilor modificați cu filme copolimerice (TO/FCi și TO/FCe) în soluție 0.1 M TBAPF₆ în ACN fără monomeri. Măsurătorile spectroelectrochimice UV-VIS *in situ* au fost efectuate pentru ambele filme copolimerice pornind de la starea izolatoare la starea oxidată. Astfel, spectrele au fost înregistrate la diferite potențiale aplicate pornind de la 100 mV și până la 1100 mV, cu un increment de 100 mV [6].

În stare redusă, culoarea filmelor polimerice este maro aurie și prezintă o singură bandă de absorbție la 450 nm datorată tranziției $\pi-\pi^*$. Creșterea benzii de absorbție de la 550 și respectiv 575 nm este asociată formării polaronului, în timp ce creșterea benzii de la 1000 și respectiv 1040 nm este atribuită formării bipolaronului.

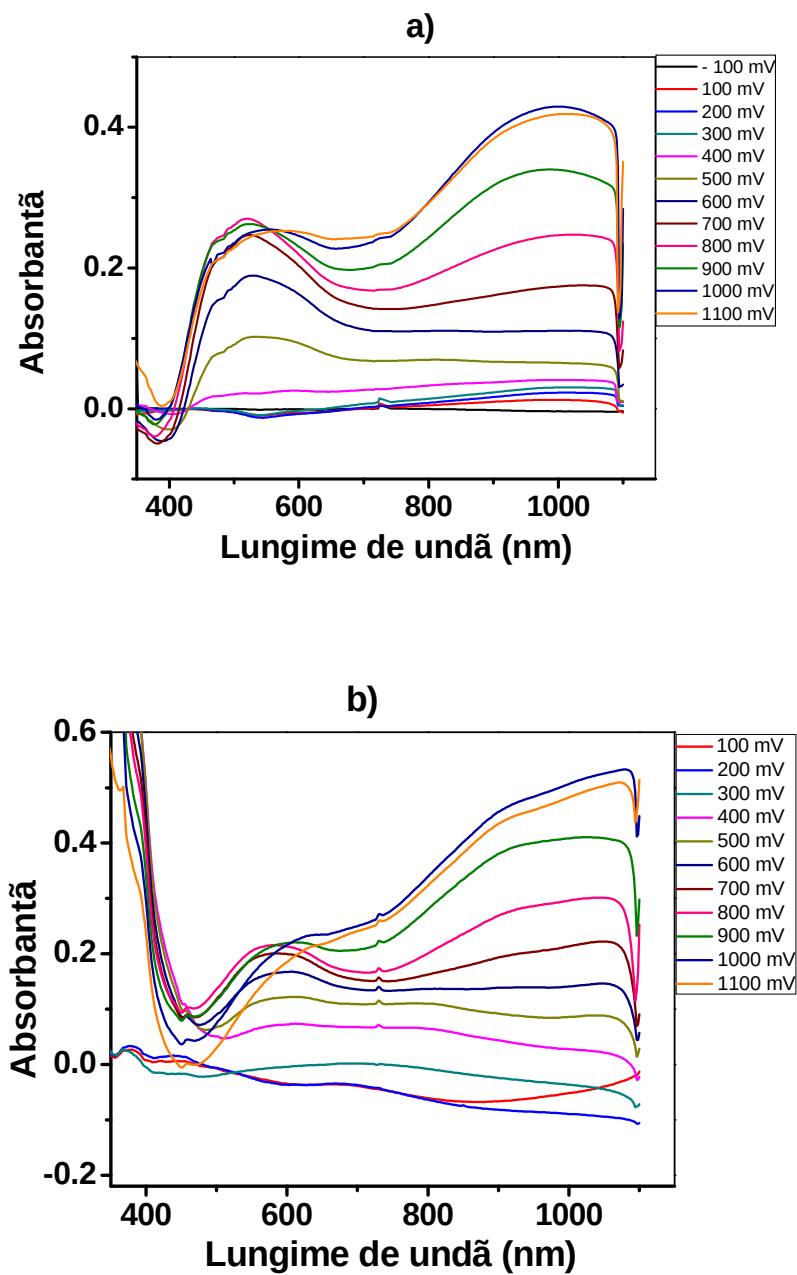


Fig. 7. Spectre UV-VIS pentru a) TO/FCi; b) TO/FCe la diferite potențiale aplicate

S-a determinat energia benzii interzise (E_g) atât din spectrele de absorbantă cât și din datele de voltametrie ciclică.

Comparând valorile energiei benzii interzise obținute din date spectrale E_g^{optic} cu cele obținute din CV, E_g^{EC} , s-a constatat că cele obținute din date spectrale sunt mai mari. Diferența poate fi explicată pe baza transferului de sarcină în interiorul și în afara stratului copolimeric.

În figura 8 este prezentată diagrama nivelelor de energie pe baza datelor din CV pentru FCI și FCE.

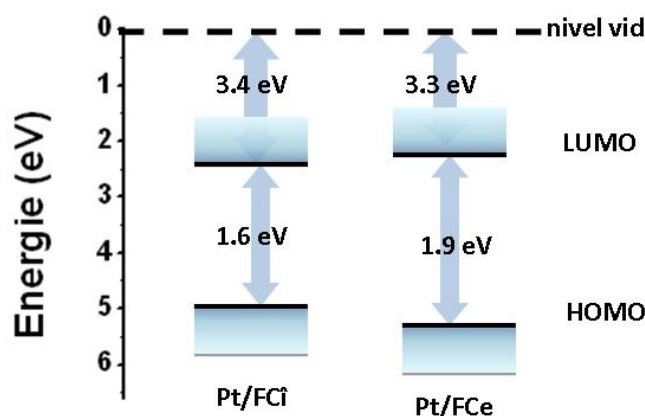


Fig. 8. Diagrama nivelelor de energie corespunzătoare filmelor copolimerice FCI și FCE, pe baza datelor înregistrate în CV în timpul proceselor de dopare

II.2.1.4 Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Filme de PAZ, AP3TA și poli(AZ-co-A3TA) au fost obținute în CV prin baleierea potențialului pe domeniul II (extins), pe placuța de Pt în soluția de ACN ce conține monomerii corespunzători în prezență de TBAPF₆ și au fost studiate ulterior utilizând metoda spectroscopică FTIR cu ATR. Spectrele înregistrate sunt prezentate în fig. 9.

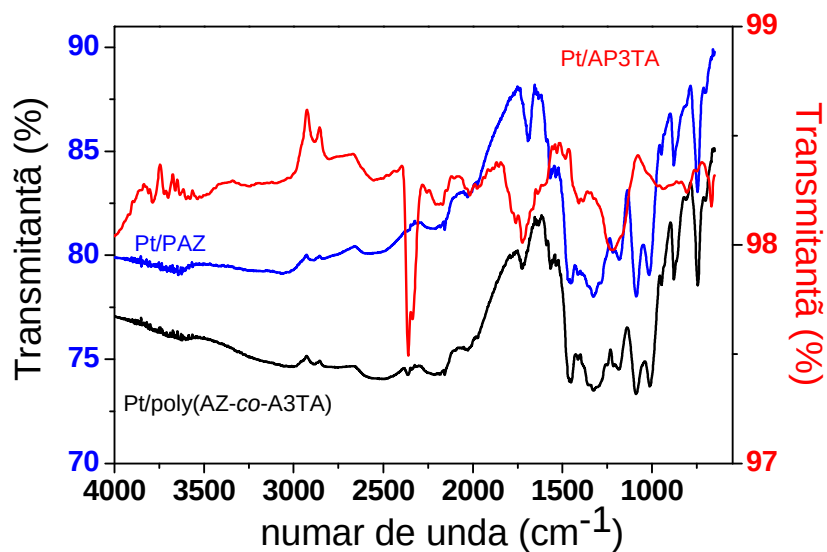


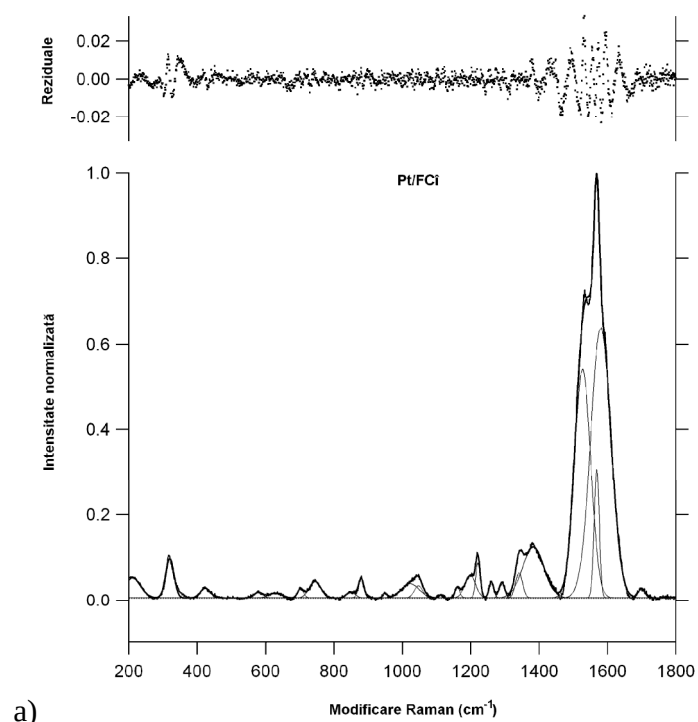
Fig. 9 Spectrele FTIR aferente filmelor de PAZ, AP3TA și poli(AZ-co-A3TA) depuse pe plăcuță de Pt și obținute pe domeniul de potențial II (extins).

Măsurătorile spectroscopice au pus în evidență existența grupărilor carboxil COOH la 1720 cm^{-1} atât în structura filmului de Pt/AP3TA cât și în cea a Pt/poli (AZ-co-A3TA). Existența benzii asociate grupării COOH confirmă faptul că acidul 3-tiofen acetic este încorporat în structura filmului copolimeric.

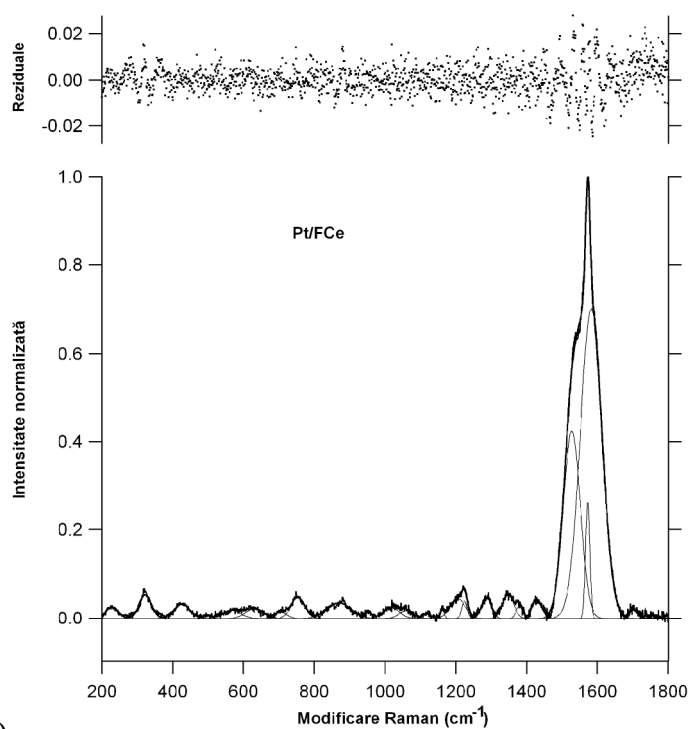
În structura copolimerului sunt incluse atât unități de azulenă cât și de acid 3-tiofen acetic, datorită apariției în spectrele FTIR a unor benzi caracteristice asociate grupărilor COOH, precum și vibrații caracteristice inelelor tiofen și azulenă.

II.2.1.5 Caracterizarea prin spectroscopie Raman

Spectrele Raman ale celor două filme de poli(AZ-co-A3TA) obținute în CV prin baleierea potențialului în cele două domenii menționate, **FCi** și **FCe**, pe substrat de Pt în TBAPF₆ au fost ilustrate în fig. 10. Rezultatele procedurii de deconvoluție spectrală precum și atribuirea benzilor pentru celor două filme copolimerice sunt prezentate în tabelul 3.



a)



b)

Fig. 10. Spectrul Raman al filmului de poli(AZ-co-A3TA)/Pt obținut pe domeniul de potențial a) îngust (FCi); b) extins (FCe)

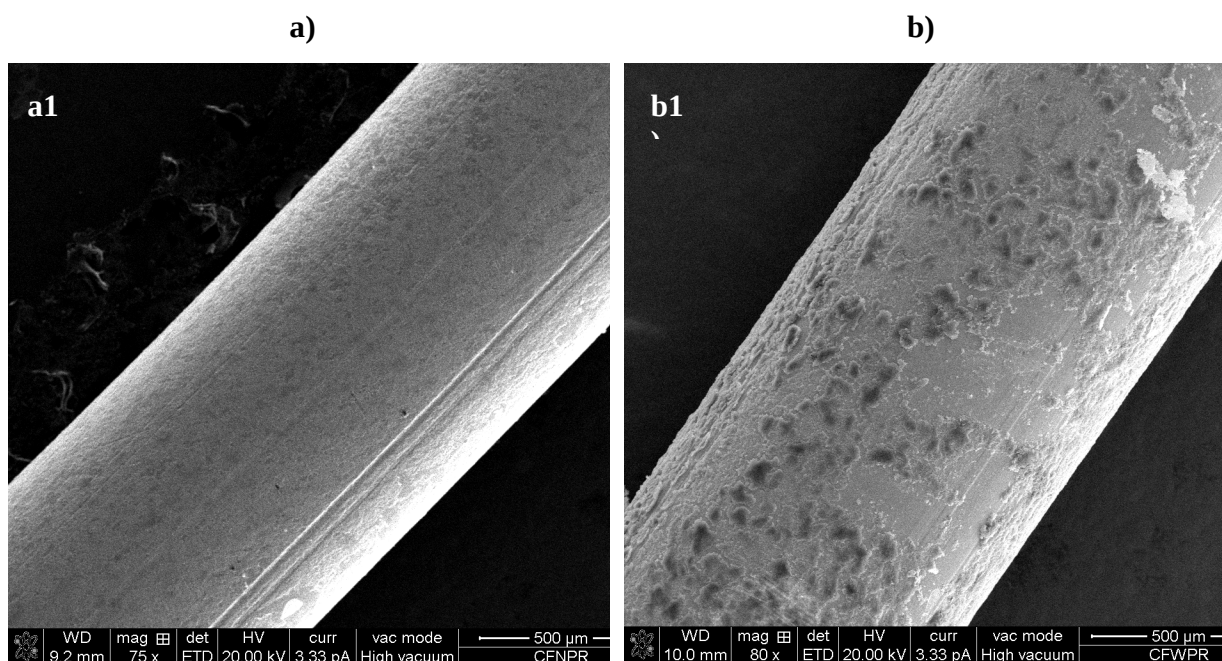
Tabelul 3. Rezultatele deconvoluției (poziția picului și lățimea) spectrului Raman pentru cele două filme copolimerice obținute

Poziția picului (cm ⁻¹)	Lățimea picului (cm ⁻¹)	Poziția picului (cm ⁻¹)	Lățimea picului (cm ⁻¹)	Atribuire
Film FCi		Film FCe		
424	34	426	52	grupări COOH
		496	26	încovoierea inelelor AZ în plan
579	30	568	59	încovoierea inelelor AZ în plan
628	45	631	59	deformarea în plan a inelelelor (C-C) _{inel} politiofenice
702	20	706	39	deformare în plan a C-S-C în politiofeni
745	39	753	45	deformarea în plan a C-S-C în politiofeni
849	29			deformare în afara planului a C-H în politiofeni
879	19	870	78	grupări OH
949	13	952	19	deformare în afara planului a C-H
1022	59	1017	54	vibrații de încovoiere simetrice ale legăturilor C-H în poziția β a inelelor tiofenice
1047	29	1059	47	vibrații de încovoiere simetrice ale legăturilor C-H în poziția β a inelelor tiofenice (banda D)
1111	15	1118	25	vibrații de încovoiere simetrice ale legăturilor C-H în poziția β a inelelor tiofenice (banda C)
1161	17	1162	13	vibrație de întindere asimetrică a C-C în politiofeni
1198	36	1205	49	vibrații de încovoiere a C-H în politiofeni
1221	15	1224	18	întinderi între inelele C-C în politiofeni
1260	16			vibrații de întindere C-C
1291	20	1287	31	benzi D (muchii grafitice) în AZ
1341	29	1347	37	Întindere a inelelor (C-C) _{inel} în politiofeni
1383	54	1379	21	Banda D a modurilor de întindere C-C în tiofen și moduri de întindere a grupărilor hidroxil în acidul carboxilic
1426	34	1429	32	întinderi ale legăturii C=C a radical cationilor tiofen (formă chinoidă)
1527	55	1528	56	vibrații de întindere simetrice ale C=C în inelul aromatic al politiofenilor (banda A)
1568	18	1572	14	benzi G (rețea grafitică) în AZ
1580	69	1582	71	vibrații de încovoiere a grupării hidroxil în acidul carboxilic
1700	23	1701	26	grupări C=O ale A3TA

În urma studiilor de spectroscopie Raman efectuate pe cele două filme s-a constatat că în structura copolimerului sunt incluse atât unități de azulenă cât și de acid 3-tiofen acetic, prin apariția unor vibrații caracteristice inelelor tiofen și azulenă.

II.2.1.6 Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Imaginile SEM pentru cele două filme copolimerice Pt/CFi și Pt/CFe în cei trei electroliți suport investigați, TBAPF₆, TBABF₄ și TBAP au fost înregistrate și sunt prezentate pe larg în teză. Filmele au fost depuse potențiodinamic dintr-o soluție ce conține 5 mM AZ și 5 mM A3TAA în 0.1M electrolit suport/ACN, pentru 5 scanări consecutive ale potențialului la o viteză de scanare de 50 mV/s. În fig 11. sunt ilustrate micrografiile SEM pentru Fci și FCe obținute în TBAPF₆.



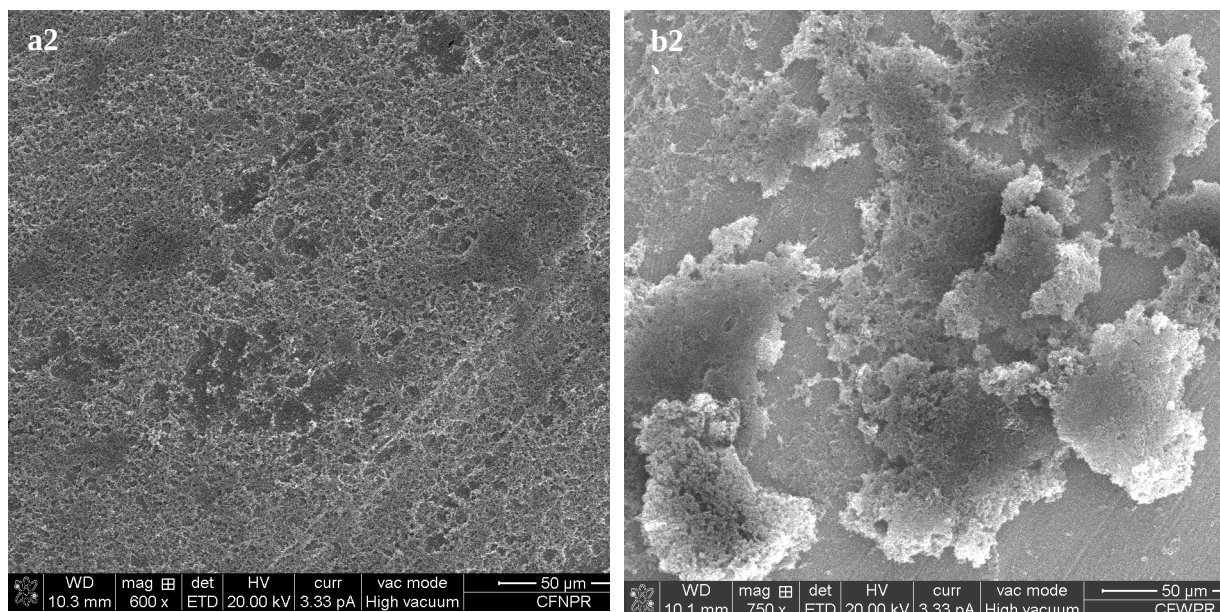


Fig. 11. Micrografii SEM pentru a) FCI; b) FCE obținute în TBAPF₆ la o scală de 50 și 500 nm.

Din fig. 11 a și b se observă că filmele depuse pe domeniul îngust obținute în prezență de TBAPF₆, FCI(TBAPF₆), prezintă o morfologie omogenă și compactă față de FCE(TBAPF₆). Filmele obținute pe domeniul extins constau din segmente având lanțuri de diferite lungimi (scurte și mai lungi) (fig. 11 b2), sunt mai poroase și mai groase comparativ cu FCI(TBAPF₆).

Cu ajutorul metodei SEM-EDAX au fost făcute corelații între parametrii electrochimici (gradul de dopare) și compoziția filmelor copolimerice. Gradul de dopare al filmelor copolimerice a fost calculat folosind următoarele rapoarte: $\frac{P+F}{C}$ pentru TBAPF₆,

$\frac{B+F}{C}$ pentru TBABF₄ și $\frac{Cl+O}{C}$ pentru TBAP; unde P , F , C , B , Cl , O reprezintă procente atomice ale elementelor menționate. Comparând valorile obținute cu cele din CV se poate observa că gradul de dopare calculat din datele de CV este mai mare. Diferența este explicată prin faptul că filmele copolimerice au fost dopate *in situ* în CV, pe când în SEM filmele au fost analizate în starea neutră, slab dopată. În urma procesului de electrodepunere, anionii electrolitului suport sunt înglobați în filmul copolimeric format, astfel că acesta se află în formă conductoare (slab dopată). Prin urmare, gradul de dopare calculat din SEM-EDAX este o măsură a dopării filmului din timpul depunerii, pe când cel calculat din CV este o măsură a dopării maxime permise de structura acestuia.

II.2.1.7 Caracterizarea prin microscopie de forta atomică (AFM)

Morfologia suprafețelor electrozilor modificali Pt/Fci și Pt/Fce a fost studiată de asemenea, cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM), rezultatele obținute fiind prezentate în fig. 12.

FCi au prezentat rugozităților medii de ordinul 61.8 nm cu picuri și văi omogen dispersate pe întreaga suprafață, ceea ce poate fi corelat cu un contact mai bun și respectiv un transfer de sarcină mai bun între film și substratul de Pt. În schimb, Fce au prezentat o rugozitate medie mai mare de ordinul 44.9 nm. Acest tip de topografie poate fi atribuit geometriei moleculare a filmelor Fce, care facilitează aglomerarea granulelor în forme neomogene. Mai mult, în cazul FCi, geometria moleculară (care se estimează a fi una relativ plană întrucât conține mai multe unități azulenice) facilitează formarea de picuri datorită existenței unui grad de ordonare mai mare în lanțul copolimeric.

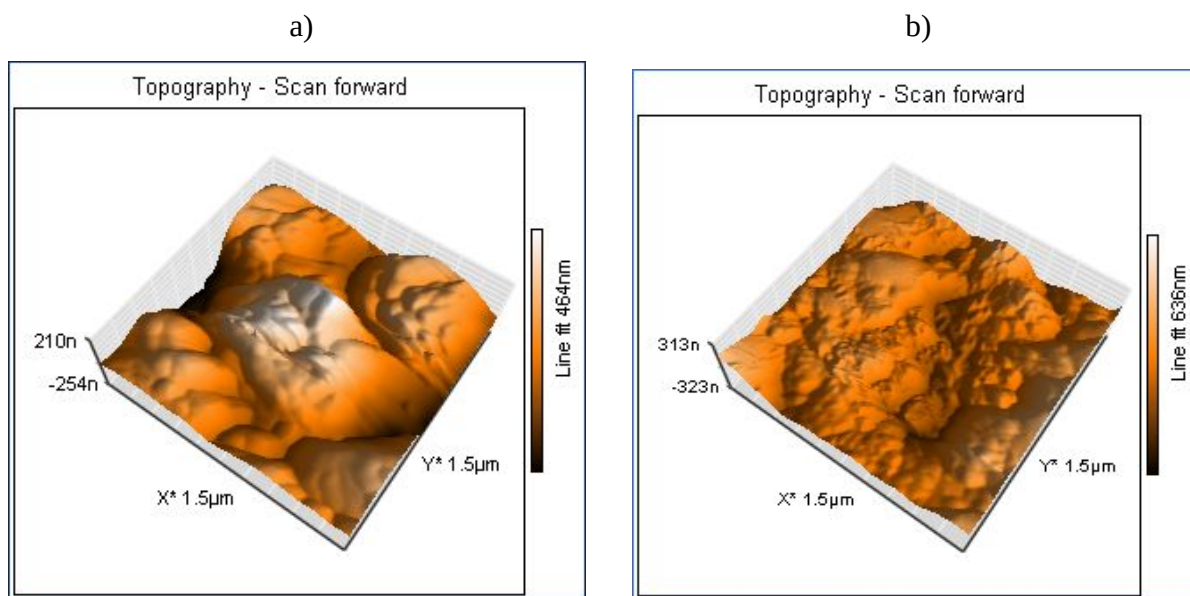


Fig. 12. Topografii AFM ale filmelor copolimerice a) FCi și b) Fce depuse pe plăcuță de Pt.

II.2.1.8 Aplicații ale electrozilor modificați cu filme copolimerice

II.2.1.8.1 Determinarea apei oxigenate

A fost studiat răspunsul la apă oxigenată pentru electrozii modificați cu filme copolimerice obținute pe domeniu extins de potențial în prezența celor trei tipuri de electroliți suport, Pt/FCe(TBAPF₆), Pt/FCe(TBABF₄) și Pt/FCe(TBAP). Măsurătorile au fost realizate în voltametrie cu undă patrată (SWV), într-o soluție de tampon fosfat salin, la un pH = 6.8, pentru concentrații de 20, 40, 60, 80, 100, 120 și 140 nM H₂O₂.

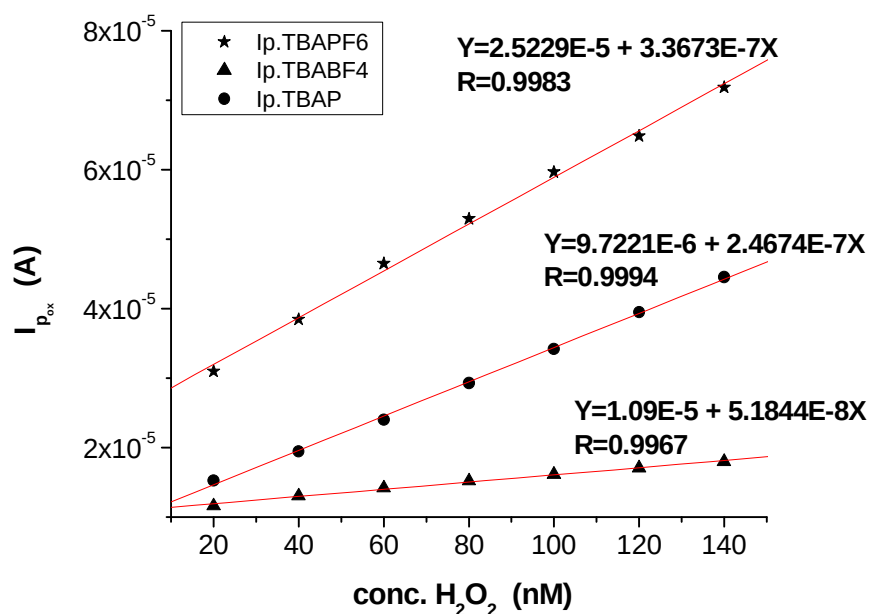


Fig. 13 Curbele de calibrare pentru Pt/FCe(TBAPF₆), Pt/FCe(TBABF₄) și Pt/FCe(TBAP) în 0.1 M tampon fosfat conținând concentrații diferite de H₂O₂: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 nM; pH=6.8

In fig 14 sunt redată voltamogramele cu undă patrată înregistrate la oxidarea apei oxigenate în diferite concentrații, atât pentru electrodul de Pt nemodificat cât și pentru electrodul

modificat Pt/FCe(TBAPF₆) în soluție 0.1 M tampon fosfat.

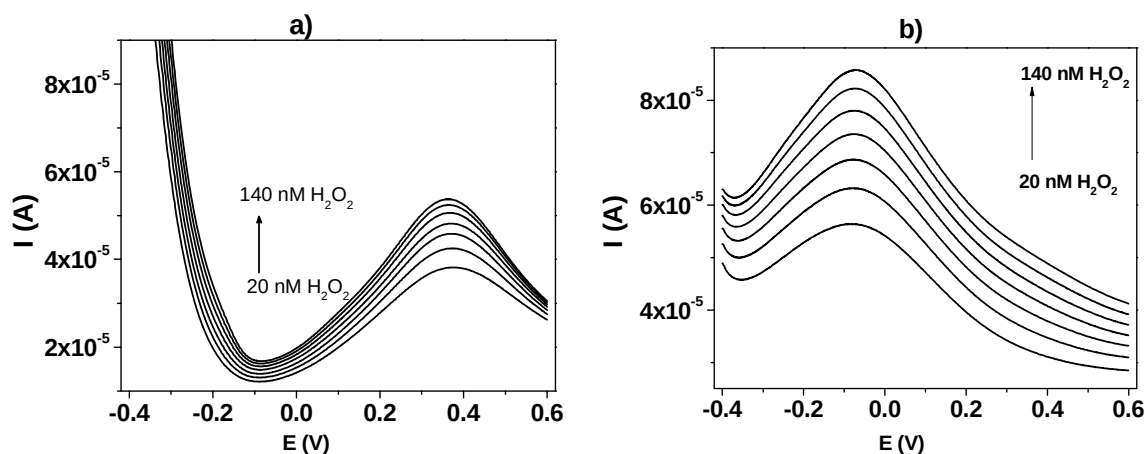


Fig. 14 Voltamograme cu undă patrată obținute cu **a)** electrod de Pt și **b)** Pt/FCe(TBAPF₆), în 0.1 M tampon fosfat conținând concentrații diferite de H_2O_2 : 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 nM. Amplitudinea pulsului 0.15 V, treapta de potențial 0.0015 V, frecvența 20 Hz.

Se poate observa că potențialul de oxidare al apei oxigenate pe Pt/FCe(TBAPF₆) este mai electronegativ cu 367 mV față de potențialul de oxidare pe electrodul de platină nemodificat (0.36V fata de -0.07V). Astfel, putem spune că FCe(TBAPF₆) prezintă proprietăți electrocatalitice excelente pentru oxidarea electrochimică a apei oxigenate, posibila interferență a apei oxigenate cu alte specii fiind eliminată de aceasta valoare mică a potențialului de oxidare. Curentul de pic anodic crește cu creșterea concentrației de apă oxigenată pe domeniul de concentrații cuprins între 20 – 140 nM.

II.2.1.8.2 Determinarea glucozei

Glucozoxidaza (GOx) a fost imobilizată în filmul copolimeric prin legarea covalenta a acesteia cu grupările carboxil existente în structura filmului. Răspunsul amperometric al electrodului modificat Au/FCe(TBAPF₆)/Gox la determinarea glucozei, pentru diferite potențiale aplicate (0.35, 0.10 și -0.07 V) a fost înregistrat. La -0.07 V s-a obținut cea mai buna sensibilitate ($0.7 \text{ nA cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$) și limita de detecție a fost de 27.65 μM . Domeniul de concentrații pe care răspunsul electrodului a fost liniar este cuprins între 40 și 200 μM glucoză [4].

Avantajul utilizării biosenzorului Au/CFe/Gox constă în deplasarea potențialului de oxidare al apei oxigenate către valori mai electronegative, ceea ce conduce la diminuarea interferenței unor specii ca: acidul ascorbic, acidul uric, dopamina etc.

II.2.2 Determinarea dopaminei (DA) și a acidului ascorbic (AA) cu ajutorul unui ansamblu de microelectrozi pe bază de diamant dopat cu bor (BDD-MEA)

S-a dezvoltat o metodă electrochimică selectivă pentru determinarea dopaminei (DA) și acidului ascorbic (AA) utilizând un ansamblu de microelectrozi de diamant dopat cu bor (BDD-MEA). Domeniul de concentrații pe care răspunsul electrodului la dopamină a fost liniar este cuprins între 100 – 1000 nM, iar limita de detecție obținută este de 44.53 nM. Concentrația de AA poate fi de asemenea măsurată liniar în domeniul 20-200 μ M cu un coeficient de corelație de 0.9948 și o limită de detecție de 0.042 μ M. Problema suprapunerii picurilor de oxidare în cazul determinării DA respectiv AA în amestecul lor pe BDD-MEA este eliminată, așa cum s-a putut observa din datele prezentate mai sus, separarea între cele două picuri fiind de 410 mV [7].

II.2.3 Electrozi ceramici pe bază de manganți de lantan dopați de tipul $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-y}B_yO_3$, unde $B = Fe, Co, Al$; $y = 0; 0.02; 0.04$)

Materialele ceramice de tipul La(Ca)-Mn(Fe, Co, Al)-O sunt studiate în scopul identificării unor căi noi de modificare și îmbunătățire a proprietăților electrocatalitice. Accentul se pune pe caracterizarea proprietăților termodinamice și corelarea acestora cu chimia defectelor și ordonarea sarcinilor.

Proprietățile termodinamice reprezentate de energiile libere parțial molare, entalpiile și entropiile de dizolvare a oxigenului în fază perovskitică au fost obținute din date FEM (forță electromotoare) și au pus în evidență modificarea concentrației defectelor predominante în funcție de natura substituenților.

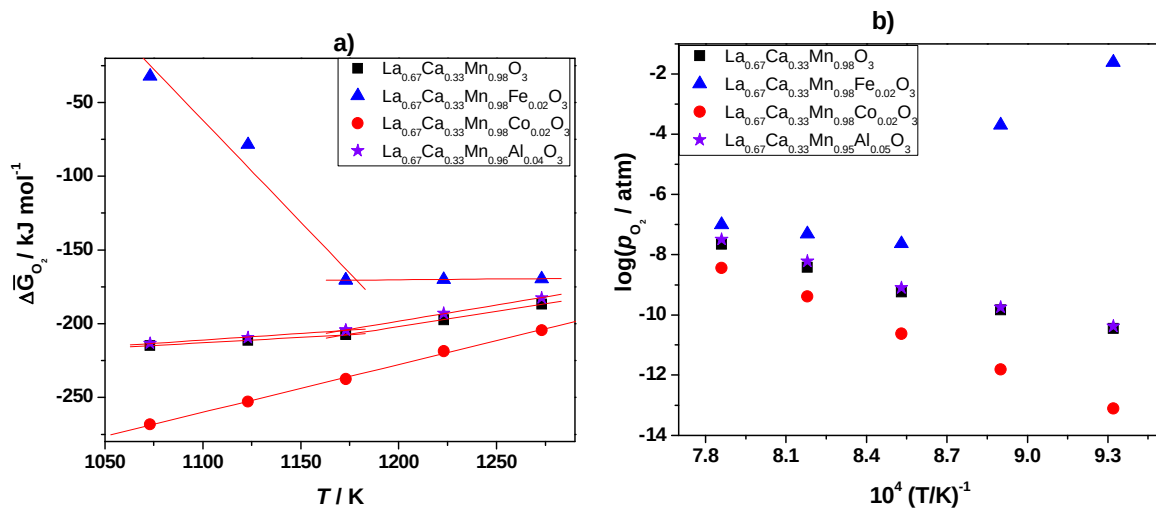


Fig. 15. a) Variația liniară a $\Delta \bar{G}_{O_2}$ cu temperatura; b) Variația presiunii parțiale a oxigenului cu temperatura și compoziția probelor

Variațiile $\Delta \bar{G}_{O_2}$ și $\log p_{O_2}$ în domeniul de temperatură 1073-1273 K pentru compușii substituiți în poziția A cu Ca și în poziția B cu Fe, Co și Al sunt reprezentate în figura 15. S-au observat două domenii de temperatură, 1073-1173K și respectiv 1173-1273K, în care energiile molare parțiale sunt funcții liniare de temperatură.

În domeniul de temperatură cuprins între 1073-1173K, manganitii de lantan substituiți cu Fe au prezentat cele mai ridicate valori ale energiei libere parțial molare de dizolvare a oxigenului în rețeaua perovskitică și ale presiunii parțiale a oxigenului. Astfel, rezultatele au indicat că în acest domeniu de temperatură, efectul ionilor de Fe^{3+} a fost mult mai evident decât cel al ionilor de Al^{3+} și respectiv Co^{3+} . În același domeniu de temperatură, atât în cazul manganitilor de lantan simpli (nedopați în poziția B) cât și în cazul celor substituiți cu 5% Al au fost obținute valori apropiate ale $\Delta \bar{G}_{O_2}$ și $\log p_{O_2}$.

În domeniul de temperatură cuprins între 1173-1273K, valorile $\Delta \bar{G}_{O_2}$ și $\log p_{O_2}$ cresc în cazul tuturor probelor investigate. Cele mai ridicate valori ale $\Delta \bar{G}_{O_2}$ și $\log p_{O_2}$ au fost obținute în cazul probelor substituite cu 2%Fe sugerând astfel că vacanțele de oxigen se formează mult mai ușor în acest compus. O concentrație mai mare de vacanțe de oxigen înseamnă mai mulți

purtători de sarcină pentru transportul oxigenului, de aceea pentru acest compus este preconizată cea mai mare valoare a conductivității prin ioni de oxigen.

Analizând efectul substituenților Fe, Co și Al în poziția B asupra manganizilor studiați $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-y}B_yO_3$, unde $y = 0.02$ pentru B=Fe, Co și $y=0.05$ pentru Al) s-a observat o tranziție de fază la aproximativ 1173K, pentru toți compușii investigați, cu excepția celui dopat cu Co. Tranziția de la aprox. 1173K ar putea fi asociată transformării de fază de la ortorombic (*Pbnm*) la hexagonal (*P6₃cm*). La temperaturi peste 1173K, valorile $\Delta\bar{G}_{O_2}$ cresc pentru toate probele investigate, tinzând practic spre valori apropiate în jur de 1273K. Acest comportament al probelor a fost datorat probabil faptului că în acest domeniu de temperatură defectele intrinsece sunt predominante comparativ cu defectele impurităților.

S-a observat că pe întreg domeniul de temperatură investigat, compușii dopați cu 2% Co sunt faze stabile din punct de vedere termodinamic, neexistând tranziții de fază.

Tabelul 4. Mărimile termodinamice parțial molare relative ale oxigenului în compușii microstructurați substituiți în pozitia La cu Ca, iar în poziția Mn cu Fe, Co și respectiv Al în (domeniul de temperatură 1073-1273 K)

Compusul	Domeniul de temperatură	$\Delta\bar{G}_{O_2} = \Delta\bar{H}_{O_2} - T\Delta\bar{S}_{O_2}$	
		$-\Delta\bar{H}_{O_2}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{S}_{O_2}$ (kJ/mol K)
$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	1073-1173 K	293.951 ± 3.529	-0.074 ± 0.003
$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	1173-1273 K	451.523 ± 5.468	-0.208 ± 0.004
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$	1073-1173 K	-1459.824 ± 296.108	1.383 ± 0.263
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$	1173-1273 K	182.557 ± 1.483	-0.010 ± 0.001
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.98}Co_{0.02}O_3$	1073-1273 K	616.299 ± 8.927	-0.323 ± 0.007
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$	1073-1173 K	309.082 ± 8.499	-0.089 ± 0.007
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$	1173-1273 K	461.784 ± 6.641	-0.219 ± 0.005

Valorile entalpiilor (căldurilor) molare parțiale $\Delta\bar{H}_{O_2}$ precum și ale entropiilor molare parțiale $\Delta\bar{S}_{O_2}$ ale soluțiilor solide de perovskiti au fost calculate pentru cele două domenii de temperatură, 1073-1173K și respectiv 1173-1273K, în care energiile Gibbs parțial molară sunt funcții de liniare de temperatură și au fost redată în tabelul 4. Valorile $\Delta\bar{H}_{O_2}$ și $\Delta\bar{S}_{O_2}$ au fost independente de temperatură. În același domeniu de temperatură, entalpia molară parțială este puternic dependentă de mărimea razei cationului substituentului.

La temperaturi mai mici de 1173K, cele mai ridicate valori ale entalpiei $\Delta\bar{H}_{O_2}$ și entropiei $\Delta\bar{S}_{O_2}$ au fost obținute pentru proba dopată cu Fe, apoi acestea scad și sunt apropiate ca valoare pentru compușii $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$ și $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$. Cele mai mici valori ale entalpiei respectiv entropiei de dizolvare a oxigenului în rețeaua manganitului au fost înregistrate pentru compusul dopat cu Co. Acest lucru sugerează că dintre toți compușii investigați cea mai mare valoare a energiei de legare a oxigenului este obținută în proba $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.98}Co_{0.02}O_3$, sugerând totodată creșterea ordonării în subrețeaua structurii perovskitice.

În domeniul de temperaturi mai mari de 1173K, analizând variațiile $\Delta\bar{H}_{O_2}$ și $\Delta\bar{S}_{O_2}$, se poate observa că pentru compusul $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$, atât variația entalpiei, cât și cea a entropiei au valorile cele mai ridicate dintre manganitii substituiți în poziția B. Rezultatele au indicat că vacanțele de oxigen au o distribuție întâmplătoare în subrețeaua oxigenului în domeniul de temperatură investigat. Interesant de notat a fost faptul că valoarea $\Delta\bar{H}_{O_2}$ a fost mai mare în cazul $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ comparativ cu $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ceea ce indică stabilitatea termică mai mică a manganitului dopat cu Fe.

Rezultatele obținute în cazul manganitilor de lantan dopați în poziția A cu 33% Ca și în poziția B cu Fe, Co și Al pot fi explicate prin faptul că are loc o schimbare a raportului valențelor relative ale Mn în poziția B (o parte din ionii Mn sunt înlocuiți cu ioni Fe, Al și respectiv Co) acest lucru atrage evident schimbarea energiei de legare a ionilor de oxigen în rețea, ca și modificarea concentrației și a mobilității defectelor de oxigen [8-12].

III. Concluzii generale

Cercetările întreprinse au condus la realizarea de noi electrozi modificați electrochimic pe bază de azulenă și acid 3-tiofen acetic permitand utilizarea lor ca senzori în determinarea electrochimică a apei oxigenate și glucozei.

Filmele de poli(azulenă-co-acid3-tiofen acetic) au fost obținute pe două domenii diferite de potențial, în trei electroliți suport și pe trei substraturi distincte. Astfel, filmele copolimerice au fost sintetizate prin baleierea potențialului pe două domenii: **I** de la -0.6 la 1.2 V (denumit domeniu de potențial îngust) și **II** de la -0.6 la 1.8 V (denumit domeniu de potențial extins), la o viteză de baleiere de 50 mV/s pentru 5 cicluri consecutive. Prin aplicarea a două domenii de potențial distincte s-au obținut filme conductoare cu structuri diferite, denumite **filme copolimerice obținute pe domeniul îngust de potențial, respectiv filme copolimerice obținute pe domeniul extins de potențial.**

Rezultatele au evidențiat influența condițiilor experimentale utilizate în procesele de electrosinteză asupra structurii și proprietăților filmelor copolimerice astfel:

Comportamentul electrochimic al electrozilor modificați este puternic influențat de *domeniului de potențial pe care s-a realizat electrodepunerea*. Depunerea unor filme copolimerice de diferite grosimi pe suprafața electrozilor de platină conduce la obținerea de electrozi modificați cu structuri și proprietăți electroactive diferite. Astfel, creșterea grosimii filmului copolimeric pe bază de azulenă și acid 3-tiofen acetic a fost asociată cu modificările morfologice în structura acestuia. În cazul filmelor copolimerice obținute pe domeniul de potențial îngust lungimea efectivă de conjugare este extinsă datorită lungimii lanțului copolimeric relativ mai mare. S-a constatat de asemenea ca aceste filme au prezentat o suprafață mai omogenă și că încorporarea anionilor electrolitului suport în stratul de copolimer are loc mai lent. În cazul filmelor copolimerice obținute pe domeniul de potențial extins lungimea efectivă de conjugare este alcătuită dintr-un amestec de structuri având lanțuri cu lungimi diferite, suprafața este poroasă iar încorporarea anionilor electrolitului suport PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- în stratul de copolimer este mai rapidă.

Performanțele electrozilor obținuți sunt influențate de *natura electrolitului suport utilizat în procesele de sinteză și de dopare a filmelor copolimerice*. Au fost utilizați trei electroliți

suport, respectiv hexafluorofosfatul de tetrabutilamoniu (**TBAPF₆**), tetrafluoroboratul de tetrabutilamoniu (**TBABF₄**) și percloratul de tetrabutilamoniu (**TBAP**). Cel mai bun electrolit suport pentru obținerea și doparea filmelor poli(AZ-co-A3TA) a fost TBAPF₆. Filmele copolimerice obținute în prezență de TBABF₄ au fost cele mai groase, iar cele obținute în prezență de TBAP au prezentat cea mai mare rezistență la transferul de sarcină. Performanțele cele mai bune (proprietăți redox foarte bune, gradul de dopare cel mai mare, rezistența de transfer de sarcină cea mai mică) ale filmelor copolimerice au fost obținute în prezență de TBAPF₆.

Performanțele filmelor poli(azulena-co-acid-3-tiofen acetic) sunt influențate și de *natura electrozilor* de lucru utilizați. Studiul s-a realizat pe electrozi convenționali de Pt și Au. Parametrii electrochimici, gradul de dopare, concentrația centrilor activi la suprafața electrozilor, rezistența de transfer de sarcină precum și conductivitatea de transfer de sarcină au valori apropiate, relativ mai bune în cazul depunerii filmelor pe electrozi de Pt comparativ cu cei de Au.

Au fost caracterizate și comparate proprietățile filmelor copolimerice pe bază de azulena și acid 3-tiofen acetic obținute pe domenii de potențial diferite în TBAPF₆.

- o Studiile de voltametrie ciclică au demonstrat ca filmele copolimerice obținute pe domeniul îngust de potențial prezintă proprietăți electroactive foarte bune. Spre deosebire, filmele copolimerice obținute pe domeniul extins de potențial au fost mai puțin dopabile, prezentând și o rezistență de transfer de sarcină mai mare; aceste proprietăți pot fi corelate cu grosimea și porozitatea filmelor copolimerice obținute pe domeniul extins. De menționat că ambele filme obținute au fost stabile.
- o Din *analiza spectrelor de impedanță electrochimică (EIS)* s-a constatat că potențialul optim aplicat, astfel încât să se obțină filme având conductivitate maximă în urma procesului de dopare de tip *p*, a fost cel de 0.7 V vs. Ag/AgCl, în cazul filmelor copolimerice sintetizate pe ambele domenii de potențial. Filmele copolimerice obținute pe domeniul îngust de potențial au prezentat, la potențialul optim aplicat în procesul de dopare, rezistența de transfer de sarcină cea mai mică (8 Ω) și în consecință cea mai bună conductivitate ($4.20 \cdot 10^{-3}$ S/cm), în timp ce filmele copolimerice obținute pe domeniul extins de potențial au rezistențe de transfer de sarcină mai mari (549 Ω) și conductivități ale transferului de

sarcină mai mici ($1.44 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$). Prin analiza EIS s-a confirmat obținerea unor filme copolimerice conductoare ce conțin unități de azulenă și acid-3-tiofen acetic în scheletul copolimeric. Conductivitatea mai mare a filmelor copolimerice sintetizate pe domeniul îngust de potențial este o consecință a prezenței unui număr mai mic de grupări carboxil în structura filmului.

- o Din analiza *spectroelectrochimică UV-VIS in situ* efectuată în timpul procesului de dopare electrochimică de tip *p* a filmelor s-a constatat că benzile de absorbție ce apar la 550 nm (filme obținute pe domeniul îngust de potențial) și respectiv 575 nm (filme sintetizate pe domeniul extins de potențial) sunt asociate formării polaronului, în timp ce creșterea benzilor de la 1000 nm (filme obținute pe domeniul îngust de potențial) și respectiv 1040 nm (filme sintetizate pe domeniul extins de potențial), obținute la aplicarea unor potențiale mai mari de 0.7V sunt atribuite formării bipolaronului. Apariția benzilor de absorbție aferente formării polaronului și bipolaronului la lungimi de undă mai mici pentru filmele copolimerice sintetizate pe domeniul îngust de potențial comparativ cu cele obținute pe domeniul extins, poate fi explicată prin faptul că primele filme menționate au cea mai mare lungime a lanțului copolimeric și au fost primele oxidate la potențiale mai joase. Datele experimentale confirmă presupunerea că filmele obținute pe domeniul îngust de potențial au o lungime efectivă a lanțului de conjugare mai mare față de cele sintetizate pe domeniul extins de potențial.

În timpul procesului de oxidare a copolimerilor obținuți pe ambele domenii de potențial s-a observat că banda de absorbție asociată polaronului se deplasează batocrom, la aplicarea unor potențiale mai mari de 0.8V vs. Ag/AgCl. Această deplasare poate fi atribuită naturii substituentului la gruparea tiofenică ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$). În cazul filmelor depuse pe domeniul extins de potențial această deplasare este mult mai evidentă și efectul poate fi asociat cu existența în structura copolimerului a unui număr mai mare de grupări funcționale comparativ cu cele existente în compoziția filmelor sintetizate pe domeniul îngust.

Valorile energiei benzii interzise au fost calculate atât din spectrele de absorbanță cât și din voltamogramele ciclice înregistrate în timpul proceselor de dopare a filmelor copolimerice. Astfel, s-a constatat că E_g^{optic} (calculat pe baza maximului de absorbție aferent polaronului) are o valoare mai mare comparativ cu E_g^{EC} (calculat pe baza

potențialului de *onset*, potențial de inițiere al reacției de oxidare a filmului copolimeric din CV) datorită condițiilor diferite privind transferul de sarcină.

Din diagrama nivelelor de energie obținute din datele înregistrate în CV în timpul proceselor de dopare a filmelor, s-a stabilit o energie mai mare asociată nivelului HOMO pentru copolimerii sintetizați pe domeniul extins de potențial.

- o Prin studiile de *spectroscopie FTIR și Raman* s-a evidențiat că în structura copolimerului sunt incluse atât unități de azulenă cât și de acid 3-tiofen acetic, prin apariția unor benzi caracteristice în spectrele menționate asociate grupărilor COOH, precum și vibrații caracteristice inelelor tiofen și azulenă.
- o Filmele copolimerice pe bază de azulenă și acid 3-tiofen acetic obținute prin baleierea potențialului în cele două domenii diferite de potențial au fost analizate prin tehnica *SEM – EDAX* și au prezentat o structură caracteristică. Filmele copolimerice obținute pe domeniul îngust au un grad de aglomerare mai mic al particulelor, sunt mai compacte și mai omogene la suprafața electrodului, în timp ce filmele sintetizate pe domeniul extins de potențial prezintă conglomerate mai mari cu dimensiuni ale particulelor mai mici, o structură granulară mai poroasă și mai rugoasă. În consecință, filmele obținute pe domeniul de potențial îngust au prezentat proprietăți mecanice mai bune.

A fost calculat gradul de dopare al filmelor copolimerice atât pe baza datelor înregistrate în CV cât și pe baza celor din SEM-EDAX. S-a constatat că valoarea acestuia este mai mare în cazul calculelor pe baza CV. Diferența între valorile gradului de dopare al filmelor copolimerice calculate pe baza celor două tehnici menționate anterior este explicabilă prin faptul că filmele copolimerice au fost dopate *in situ* în CV după sintetizare, pe când în SEM filmele au fost analizate în starea neutră/slab dopată. În timpul procesului de electrodepunere, anionii electrolitului suport sunt înglobați în filmul copolimeric format întrucât oxidarea copolimerului are loc la potențiale mai catodice comparativ cu oxidarea monomerilor constituenți, astfel că filmul se află în formă dopată deja din etapa de obținere. Prin urmare gradul de dopare calculat din SEM–EDAX este o măsură a dopării filmului în timpul electrodepunerii, pe când cel calculat din CV este o măsură a dopării maxime permise de structura acestuia.

De asemenea, din analiza EDAX s-a remarcat că sulful este prezent în toate filmele investigate, prezența sulfurii fiind încă o dovadă a formării filmului copolimeric pe bază de azulenă și acid 3-tiofen acetic.

- o *Morfologia AFM* a suprafețelor de Pt/poli(AZ-co-A3TA) a indicat că filmele obținute pe domeniul extins de potențial au o rugozitate mai mare comparativ cu cele sintetizate pe domeniul îngust întrucât structura primelor filme menționate facilitează aglomerarea granulelor în forme neomogene.

Filmele copolimerice rezultate ce conțin grupări funcționale carboxil în structura lor au fost utilizate în aplicații analitice ca senzori pentru detecția de apă oxigenată și glucoză. Electrozii de Pt au tendința de a se pasiva în procesul de oxidare al glucozei datorită numeroaselor specii existente în soluțiile fiziologice. În schimb, electrozii de Au prezintă o electroactivitate mai mare comparativ cu cei de Pt în procesul de oxidare al glucozei. Cel mai probabil, componentul catalitic care favorizează oxidarea glucozei este AuOH ce se formează prin chemosorbția anionilor HO^- la suprafața electrozilor de Au. De aceea, pentru detecția glucozei s-au utilizat electrozi de Au drept substrat pentru electrodepunerea filmului copolimeric.

- Oxidarea electrochimică a apei oxigenate pe electrodul Pt/poli(AZ-co-A3TA) obținut pe domeniul extins de potențial a fost investigată pe domeniul de concentrații 20- 140 nM și a avut loc la un potențial cu 0.367 V mai mic decât potențialul la care are loc oxidarea acesteia pe electrodul de platină nemodificat. Deplasarea potențialului de oxidare spre valori mai catodice precum și creșterea liniară a curenților de oxidare cu concentrația de apă oxigenată și obținerea unei limite de detecție de 17.23 nM au demonstrat proprietățile electrocatalitice ale electrodului Pt/poli(AZ-co-A3TA) la oxidarea apei oxigenate.
- Oxidarea electrochimică a glucozei pe electrodul Au/poli(AZ-co-A3TA)/GOx a fost studiată pe domeniul de concentrații 10-1000 μM și a avut loc la un potențial de -0.07 V, care este cu aproximativ 0.2 V mai mic decât potențialul la care are loc oxidarea acesteia pe electrozii modificați raportați în general în literatură. Deplasarea potențialului de oxidare spre valori mai electronegative, creșterea liniară a curenților de oxidare cu concentrația de glucoză în domeniul 40- 200 μM , o sensibilitate de $0.7 \text{ nA cm}^{-2} \text{ nM}^{-1}$ precum și obținerea unei limite de detecție de 27.65 μM au demonstrat proprietățile electrocatalitice ale electrodului Au/poli(AZ-co-A3TA)/GOx la oxidarea glucozei.

A fost pusă la punct o metodă sensibilă de determinare a dopaminei (DA) în prezență de acid ascorbic (AA), utilizând un ansamblu de microelectrozi de diamant dopat cu bor (BDD-MEA)

BDD MEA prezintă activitate electrocatalitică bună pentru oxidarea DA și AA. În măsurătorile de voltametrie pentru determinarea DA în prezența acidului ascorbic, separarea potențialelor de oxidare este de aproximativ 410 mV.

BDD MEA prezintă un răspuns liniar pentru domeniile de concentrații cuprinse între 100 și 1000 nM pentru determinarea DA și 20-200 μM pentru determinarea AA.

Sensibilitatea electrodului BDD MEA în determinarea DA în prezență de 0.01 mM AA a fost de 1×10^{-4} nA /nM, iar pentru determinarea AA în prezență de 0.02 mM DA a fost de 0.214 nA/μM.

Rezultatele obținute demonstrează avantajele utilizării BDD MEA în determinarea selectivă și sensibilă a DA față de microelectrozii convenționali, oferind posibilitatea determinării simultane a DA și AA atât în probele biologice cât și în produsele farmaceutice.

Au fost obținute rezultate foarte bune la determinarea DA din produsele farmaceutice. Testul de regăsire pentru DA din fiolele de clorhidrat de dopamina a fost de 102 %.

A fost studiată influența naturii și concentrației substituenților asupra mărimilor termodinamice ce caracterizează compușii microcristalini de tipul $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-y}B_yO_3$, unde $y = 0.02$ pentru B=Fe, Co și $y=0.05$ pentru Al)

Materialele ceramice de tipul La(Ca)-Mn(Fe, Co, Al)-O au fost utilizate în scopul identificării unor căi noi de modificare și îmbunătățire a proprietăților electrocatalitice. Rezultatele investigațiilor termodinamice au arătat că proprietățile compuşilor pot fi explicate nu numai calitativ, prin schimbările structurale în urma dopării, ci și prin faptul că parametrii energetici sunt extrem de sensibili la defectele din subrețeaua oxigenului care pot să apară în urma procesului de sinteză. În consecință, o înțelegere a chimiei defectelor, în concordanță cu tratamentul termic al probelor, este esențială pentru a înțelege și controla proprietățile electronice și magnetice la temperaturi joase, intermediare și înalte (peste 800°C).

Energiile libere molare parțiale ale compuşilor investigați, ca și presiunile parțiale de echilibru ale oxigenului sunt funcții liniare de temperatură. Entalpiile și entropiile libere molare

parțiale ale acestor compuși sunt independente de temperatură. *Rezultatele determinărilor mărimilor termodinamice confirmă astfel formarea soluțiilor solide prin substituirea cu Fe, Co și Al.*

Studiile întreprinse conduc, pe de o parte, la obținerea de date termodinamice noi și sistematice pentru compusii studiați, iar pe de alta permit punerea în evidență a influenței diferiților parametri precum temperatura, presiunea și compoziția asupra proprietăților termodinamice.

Tranzițiile de fază la aproximativ 1173 K ar putea fi asociate transformării de fază de la ortorombic ($Pbnm$) la hexagonal ($P6_3cm$), pentru toți compușii investigați, cu excepția Co. Compusii dopați cu 2% Co, *sunt faze stabile din punct de vedere termodinamic* pe întreg domeniul de temperatură investigat, *neexistând tranziții de fază.*

Prin studiul efectuat a fost identificată modalitatea de introducere a defectelor punctuale în structura manganitelor tip perovskit prin doparea cu cationi de valențe diferite, aceasta reprezentând o etapă importantă în obținerea unor noi materiale cu proprietăți electrocatalitice îmbunătățite.

Bibliografie selectivă

- [1] F. Teodorescu, C. Lete, M. Marin, N. Totir, International Conference of Physical Chemistry (**ROMPHYSCHEM-14**), Bucuresti, Romania, 2-4 iunie **2010**.
- [2] F. Teodorescu, C. Lete, M. Marin, N. Totir, 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (**EMCC 6**), Belek -Antalya, Turcia, **2010**
- [3] F. Teodorescu, C. Lete, M. Marin, N. Totir, Second Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe (**RSE-SEE2**), Belgrad, Serbia, 6-10 iunie **2010**.
- [4] F. Teodorescu, C. Lete, M. Marin, C. Munteanu, N. Totir, *Rev. Chim.*, 64(1), 15-21, **2013**.
- [5] C. Lete, F. Teodorescu, N. Totir, M. Badea-Doni, Third Regional Symposium on Electrochemistry: South - East Europe (**RSE-SEE3**), Bucuresti, 13-17 mai **2012**.
- [6] F. Teodorescu, C. Lete, N. Totir, 17th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (**RICCCE 17**), Sinaia, Romania, 7-10 septembrie **2011**.
- [7] C. Lete, F. Teodorescu, M. Marin, *Rev. Chim.*, acceptat spre publicare, **2013**.
- [8] S. Tanasescu, F. Maxim, F. Teodorescu, L. Giurgiu, *J. Nanosci. Nanotechno.*, 8(2), 914 – 923, **2008**.
- [9] S. Tanasescu, M.N. Grecu, M. Urse, F. Teodorescu, L.M. Giurgiu, H. Chiriac, N.D. Totir, *Adv. Appl. Ceram.*, **108(5)**, 273 – 279, **2009**.
- [10] F. Teodorescu, A. Botea-Petcu, S. Tanasescu, 17th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (**RICCCE 17**), Sinaia, Romania, 7-10 septembrie **2011**.
- [11] F. Teodorescu, A. Botea-Petcu, S. Tanasescu, Z. Yáng, J. Martynczuk, L. Gauckler, Third Regional Symposium on Electrochemistry: South - East Europe (**RSE-SEE3**), Bucuresti, 13-17 mai **2012**.
- [12] F. Teodorescu, A. Botea-Petcu, Z. Yáng, J. Martynczuk, L. Gauckler, S. Tanasescu, Conferința **EUROMAT JUNIOR 2012**, Lausanne (Elveția), 22-28 iulie **2012**.